

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-15864

(43)公開日 平成8年(1996)1月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/039	501			
	7/004	503		
H 01 L 21/027			H 01 L 21/30	502 R

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全8頁)

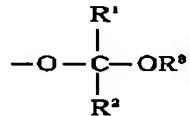
(21)出願番号	特願平6-286168	(71)出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22)出願日	平成6年(1994)10月27日	(72)発明者	佐藤 充 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平6-107492	(72)発明者	新田 和行 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
(32)優先日	平6(1994)4月25日	(72)発明者	井口 悅子 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 服部 平八
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57)【要約】

【構成】樹脂成分と、放射線の照射により酸を発生する化合物を含むポジ型レジスト組成物において、前記樹脂成分が(A)水酸基の10~60モル%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンと(B)水酸基の10~60モル%が、一般式化1

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基であり、R<sup>2</sup>はメチル基またはエチル基であり、R<sup>3</sup>は低級アルキル基である)で表わされる残基で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

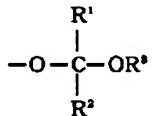
【効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、化学增幅型であって、高感度、高解像性で耐熱性及び断面形状の良好なレジストパターンを形成でき、deep-UVやエ

キシマレーザー用レジストとして好適で、超LSIの製造工程の微細加工に特に有効に使用できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂成分と、放射線の照射により酸を発生する化合物を含むポジ型レジスト組成物において、前記樹脂成分が(A)水酸基の10~60モル%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンと(B)水酸基の10~60モル%が、一般式化1

## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基であり、R<sup>2</sup>はメチル基又はエチル基であり、R<sup>3</sup>は低級アルキル基である)で表わされる残基で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項2】放射線の照射により酸を発生する化合物がビススルホニルジアゾメタン類であることを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】樹脂成分の混合割合が(A)成分10~70重量%と(B)成分30~90重量%であることを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】放射線の照射により酸を発生する化合物の配合量が樹脂成分100重量部に対し1~20重量部であることを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】吸光剤を樹脂成分及び放射線の照射により酸を発生する化合物の合計量に対して30重量%を超えない範囲で含有することを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項6】有機カルボン酸化合物を樹脂成分及び放射線の照射により酸を発生する化合物の合計量に対して0.01~1重量%含有することを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポジ型レジスト組成物、さらに詳しくは、高感度、高解像性で、かつ耐熱性及び断面形状の良好なレジストパターンを形成できるdeep-UVやエキシマレーザー用レジストとして有用な化学增幅型のポジ型レジスト組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、レジスト組成物を用いたリソグラフによる微細加工がなされている。これはシリコンウェーハ上にレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射後、現像して得られたレジストパターンを保護膜として

該シリコンウェーハをエッティングする方法である。そして、この方法において用いられる好適なレジスト組成物としては、被膜形成用のアルカリ可溶性ノボラック樹脂に、キノンジアゾ基含有化合物から成る感光成分を組み合せたポジ型レジスト組成物が知られている。

【0003】ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が急速に高まり、超LSIなどの製造においてはサブミクロン領域やクオーターミクロン領域の超微細パターンの加工精度が要求されるようになってきた。それに伴って露光波長もg線からi線、deep-UVに、さらにはKrFレーザーなどのエキシマレーザーといった短波長化の傾向にあり、現在ではdeep-UVやエキシマレーザーを用いるリソグラフがこの分野における重要な加工技術として注目されている。

【0004】従来のg線やi線用のノボラックキノンジアゾ系レジストでは、deep-UVやエキシマレーザー光の吸収が大きいことから、前記光の吸収が少ないポリヒドロキシスチレンをベース樹脂とした化学增幅型レジストが期待されている。

【0005】上記化学增幅型レジストは、放射線照射により生成した酸の触媒作用を利用したレジストであって、高い感度と解像性を有し、放射線の照射により酸を発生する化合物(以下酸発生剤という)が少量で済むという利点を有している。該化学增幅型レジストにはポジ型とネガ型の2つのタイプがあり、前者のポジ型レジストは、一般に酸発生剤と発生した酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する樹脂成分(以下樹脂成分という)とから構成されている。一方、ネガ型レジストは、酸発生剤と架橋剤とアルカリ可溶性樹脂成分とから構成されている。

【0006】このような化学增幅型のポジ型レジストとしては、例えばポリビニルフェノールの水酸基をtert-ブトキシカルボニルオキシ基などで置換した樹脂成分と、酸発生剤としてオニウム塩を使用したレジストが知られ、またp-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)スチレンのポリマー及びナフトキノン-1,2-ジアジド-4-スルホン酸とビスフェノールAとのエステル化物からなる化学增幅型のポジ型放射線感応組成物(特開平3-249654号公報)も知られている。

【0007】しかしながら、上記既存の化学增幅型のポジ型レジストにあっては、deep-UVやエキシマレーザー光に対する光透過性が必ずしも十分でない上、感度、解像性、耐熱性及びレジストパターンの断面形状も十分に満足しうるものでなく、実用上満足できるレジストではなかった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者等は、上記問題のない化学增幅型のポジ型レジスト組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、樹脂成分として、

水酸基の特定の割合が *t e r t*-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンと、水酸基の特定の割合を特定の残基で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物を用いると、*deep-UV* やエキシマレーザー光に対する光透過性が優れ、高感度、高解像性で耐熱性及び断面形状の良好なレジストパターンを形成できる化学増幅型のポジ型レジスト組成物が得られることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち

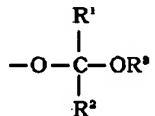
【0009】本発明は、*deep-UV* やエキシマレーザー光に対する光透過性に優れ、高感度、高解像性で耐熱性及び断面形状の良好なレジストパターンを形成できる化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、樹脂成分と、酸発生剤を含むポジ型レジスト組成物において、前記樹脂成分が（A）水酸基の10～60モル%が *t e r t*-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンと（B）水酸基の10～60モル%が一般式化2

#### 【0011】

#### 【化2】



（式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基であり、R<sup>2</sup>はメチル基又はエチル基であり、R<sup>3</sup>は低級アルキル基である）で表わされる残基で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物であるポジ型レジスト組成物に係る。

【0012】上記樹脂成分は、（A）成分が10～70重量%と（B）成分が30～90重量%、好ましくは（A）成分が20～50重量%と（B）成分が50～80重量%の範囲の配合割合からなり、酸発生剤から生じる酸が *t e r t*-ブトキシカルボニルオキシ基及び前記一般式化2の残基を分解し、それらが樹脂成分の溶解と前記 *t e r t*-ブトキシカルボニルオキシ基による溶解阻害能を程よく釣り合わせ、高感度と高解像性を達成することができる。樹脂成分の配合割合が前記範囲を逸脱するとこれらの特性を得ることができない。

【0013】上記（A）成分は、ポリヒドロキシスチレンの水酸基を、例えばジ-*t e r t*-ブチルジーカーボネートなどにより、公知の置換反応に従い *t e r t*-ブトキシカルボニルオキシ基で置換したもので、その置換率は10～60モル%、好ましくは20～50モル%が好適である。この置換率が10モル%未満では形状に優れたパターンが得られず、また60モル%を超えるとレジストの感度が低下するため好ましくなく、実用上は20～50モル%が有効である。

【0014】一方、（B）成分は、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の10～60モル%、好ましくは20～50モル%を一般式化2の残基で置換した化合物であり、ポリヒドロキシスチレンと例えれば、1-クロロ-1-エトキシエタン、1-クロロ-1-メトキシプロパンなどを反応させることにより得られる。前記一般式化2の残基としては、1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-*n*-プロポキシエトキシ基、1-イソプロポキシエトキシ基、1-*n*-ブトキシエトキシ基、1-イソブトキシエトキシ基、1-(1,1-ジメチルエトキシ)-1-メチルエトキシ基、1-メトキシ-1-メチルエトキシ基、1-エトキシ-1-メチルエトキシ基、1-*n*-プロポキシ-1-メチルエトキシ基、1-イソブトキシ-1-メチルエトキシ基、1-メトキシ-*n*-プロポキシ基などが挙げられる。特に1-エトキシエトキシ基および1-メトキシ-*n*-プロポキシ基が感度、解像力がバランス良く向上するので好ましい。前記置換率が10モル%未満では形状のすぐれたパターンが得られず、また60モル%を超えるとレジストの感度が低下するため好ましくなく、実用的には20～50モル%が有効である。

【0015】さらに、上記樹脂成分の重量平均分子量は、ゲルパーミネーションクロマト法（GPC法）に基づきポリスチレン基準で3,000～30,000の範囲である。前記重量平均分子量が前記範囲未満では被膜性に劣り、また前記上限範囲を超えるとアルカリ水溶液に対する溶解性が低下する。

【0016】本発明で使用する酸発生剤としては、従来より酸発生剤として公知のものを使用することができ、特に制限はないが、具体的には（a）ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-エチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-*t e r t*-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンなどのビススルホニルジアゾメタン類、（b）2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノン、2-(シクロヘキシカルボニル)2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-メタンスルホニル-2-メチル-(4-メチルチオ)プロピオフェノン、2,4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタン-3-オ

ンなどのスルホニルカルボニルアルカン類、(c) 1-p-トルエンスルホニル-1-シクロヘキシカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニル-2-ブタノン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-シクロヘキシカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-シクロヘキシルスルホニル-3, 3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)-3, 3-ジメチル-2-ブタノン、1-アセチル-1-(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3, 3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-ベンゼンスルホニル-3, 3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3-メチル-2-ブタノン、2-ジアゾ-2-(p-トルエンスルホニル)酢酸シクロヘキシル、2-ジアゾ-2-ベンゼンスルホニル酢酸tert-ブチル、2-ジアゾ-2-メタンスルホニル酢酸イソプロピル、2-ジアゾ-2-ベンゼンスルホニル酢酸シクロヘキシル、2-ジアゾ-2-(p-トルエンスルホニル)酢酸tert-ブチルなどのスルホニルカルボニルジアゾメタン類、(d) p-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジルなどのニトロベンジル誘導体、(e) ピロガロールのメタンスルホン酸エチル、ピロガロールのベンゼンスルホン酸エチル、ピロガロールのp-トルエンスルホン酸エチル、ピロガロールのp-メトキシベンゼンスルホン酸エチル、ピロガロールのメチチレンスルホン酸エチル、ピロガロールのベンジルスルホン酸エチル、没食子酸アルキルのメタンスルホン酸エチル、没食子酸アルキルのベンゼンスルホン酸エチル、没食子酸アルキルのp-トルエンスルホン酸エチル、没食子酸アルキルのp-メトキシベンゼンスルホン酸エチル、没食子酸アルキルのメチチレンスルホン酸エチル、没食子酸アルキルのベンジルスルホン酸エチルなどのポリヒドロキシ化合物と脂肪族又は芳香族スルホン酸エチル類などを挙げることができる。前記没食子酸アルキルにおけるアルキル基は、炭素数1~15のアルキル基、特にオクチル基およびラウリル基が好ましい。前記酸発生剤の中で、特にビススルホニルジアゾメタン類が好ましく、中でもビス(シクロヘキスルスルホニル)ジアゾメタン及びビス(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンが好適である。これらの酸発生剤は1種を用いてもよいし、2種以上を組み合せて用いてもよい。

【0017】上記酸発生剤の配合割合は、樹脂成分100重量部に対し1~20重量部、好ましくは2~10重量部の割合である。酸発生剤が1重量部未満の配合では

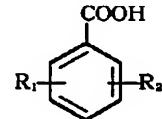
効果が不十分であり、20重量部を超えると、溶剤に溶け切れず、また樹脂成分との混和性が悪くなる。

【0018】本発明のポジ型レジスト組成物は上記樹脂成分、酸発生剤に加えて感度や解像性を向上させるため吸光剤を配合するのが好ましい。前記吸光剤としては、例えばメルカブトオキサゾール、メルカブトベンゾキサゾール、メルカブトオキサゾリン、メルカブトベンゾチアゾール、ベンゾキサゾリノン、ベンゾチアゾロン、メルカブトベンゾイミダゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカブトビリミジン、ベンゾフェノン及びこれらの誘導体を挙げることができ、特にベンゾフェノンが感度及び解像性の向上効果に優れるとともに、定在波の影響を抑制し断面形状が波状とならず矩形のレジストパターンを形成する作用をも有するため好ましく使用できる。この吸光剤の配合量としては上記した樹脂成分と酸発生剤との合計量に対して30重量%を超えない範囲で配合され、好ましくは0.5~1.5重量%の範囲で配合される。この配合量が30重量%を超えるとプロファイル形状が悪くなるため好ましくない。

【0019】また、本発明のポジ型レジスト組成物には、有機カルボン酸化合物、具体的にはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸などの1価或は多価脂肪族カルボン酸、1, 1-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 1-シクロヘキシルジ酢酸などの脂環式カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、メタクリル酸、4-ペニテン酸、プロピオル酸、2-ブチノ酸、マレイン酸、フマル酸、アセチレンカルボン酸などの不飽和脂肪族カルボン酸、オキシ酢酸などのオキシカルボン酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸などのアルコキシカルボン酸、ビルビン酸などのケトカルボン酸、一般式化3

【0020】

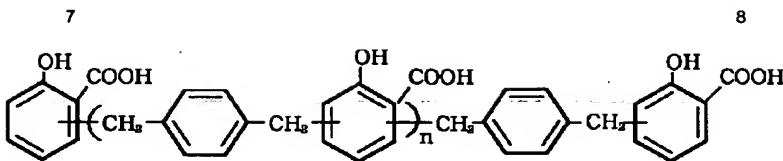
【化3】



[式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、ビニル基を表す（ただし、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が共に水素原子の場合は除く。）] および一般式化4

【0021】

【化4】



【式中、nは0又は1～10の整数を示す】で表される芳香族カルボン酸化合物を配合することができる。前記一般式化3で表わされる芳香族カルボン酸化合物としては、例えばp-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-3-ニトロ安息香酸、3, 5-ジニトロ安息香酸、2-ニトロ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などを挙げることができ、特にo-一位に置換基を有する安息香酸、例えばo-ヒドロキシ安息香酸、o-ニトロ安息香酸、フタル酸などが好適である。

【0022】また、一般式化4で表わされる芳香族カルボン酸化合物としては、式中のnが单一のもののみ、または異種のものを組み合わせても使用することができるが、実用的にはフェノール化合物として市販されているSAX（商品名、三井東庄化学社製）が好ましく用いられる。

【0023】上記有機カルボン酸化合物は、それぞれ単独でも2種以上を混合して用いてもよい。これらの有機カルボン酸化合物の配合により断面形状の良好な断面形状を有するレジストパターンを形成することができ、特に一般式化4で表わされる芳香族カルボン酸化合物は矩形の断面形状が形成できるため好適である。

【0024】上記有機カルボン酸化合物の配合量としては、樹脂成分及び酸発生剤の合計量に対して0.01～1重量%、好ましくは0.05～0.5重量%の範囲で用いられる。有機カルボン酸化合物の配合量が0.01重量%未満では断面形状の良好なレジストパターンが得られず、また1重量%を超えると現像性が低下するため好ましくない。

【0025】本発明のポジ型レジスト組成物は、その使用に当たっては上記成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び乳

酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0026】本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【0027】本発明のポジ型レジスト組成物の使用方法としては従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、その好適な例を次に示す。まずシリコンウエーハのような支持体上に、樹脂成分、酸発生剤及び必要に応じて配合される吸光剤及び有機カルボン酸化合物並びに所望により配合される各種添加物を上記の溶剤に溶解した溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、エキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射し、次いでこれを現像液、例えば1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のような弱アルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

【0028】  
30 【実施例】次に(A)成分及び(B)成分の製造例、並びに前記成分を使用した実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0029】製造例1 (水酸基の8モル%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンの合成)  
重量平均分子量20,000のポリヒドロキシスチレン120gをN,N-ジメチルアセトアミド680gに溶解し、この溶液の中にジ-tert-ブチルジ-カーボネート17.4gを加え、かき混ぜて完全に溶解したのち、かき混ぜながらトリエチルアミン59gを約15分間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約3時間かき混ぜた。次いで、得られた溶液に対して20倍量の純水を加え、かき混ぜて水酸基がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンを析出させた。該析出物を洗浄、脱水、乾燥して水酸基の8モル%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン125gを得た。

【0030】製造例2 (水酸基の35モル%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロ

## キシスチレンの合成)

製造例1において、ジ-tert-ブチルジーカーボネートの添加量を76.5 gに代えた以外は、製造例1と同様にして水酸基の35モル%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン145 gを得た。

【0031】製造例3（水酸基の39モル%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンの合成）

製造例1において、ジ-tert-ブチルジーカーボネートの添加量を85.0 gに代えた以外は、製造例1と同様にして水酸基の39モル%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン150 gを得た。

【0032】製造例4（水酸基の70モル%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンの合成）

製造例1において、ジ-tert-ブチルジーカーボネートの添加量を153 gに代えた以外は、製造例1と同様にして水酸基の70モル%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン180 gを得た。

【0033】製造例5（水酸基の35モル%がエトキシエトキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンの合成）

重量平均分子量20,000のポリヒドロキシスチレン120 gをN,N-ジメチルアセトアミド680 gに溶解し、この溶液の中に1-クロロ-1-エトキシエタン37.2 gを加え、かき混ぜて完全に溶解したのち、かき混ぜながらトリエチルアミン78.8 gを約30分間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約3時間かき混ぜた。次いで、得られた溶液に対して20倍量の純水を加え、かき混ぜて水酸基が1-エトキシエトキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン130 gを得た。

【0034】製造例6（水酸基の8モル%がメトキシ-n-ブロピルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンの合成）

重量平均分子量20,000のポリヒドロキシスチレン120 gをN,N-ジメチルアセトアミド680 gに溶解し、この溶液の中に1-クロロ-1-メトキシプロパン8.6 gを加え、かき混ぜて完全に溶解したのち、かき混ぜながらトリエチルアミン78.8 gを約30分間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約3時間かき混ぜた。次いで、得られた溶液に対して20倍量の純水を加え、かき混ぜて水酸基が1-メトキシ-n-ブロピルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンを析出させた。該析出物を洗浄、脱水、乾燥して水酸基の8モル%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン125 gを得た。

【0035】製造例7（水酸基の39モル%がメトキシ

## -n-ブロピルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンの合成）

製造例6において、1-クロロ-1-メトキシプロパンの添加量を42.3 gに代えた以外は、製造例6と同様にして水酸基の39モル%が1-メトキシ-n-ブロピルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン130 gを得た。

【0036】製造例8（水酸基の70モル%がメトキシ-n-ブロピルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンの合成）

製造例6において、1-クロロ-1-メトキシプロパンの添加量を75.6 gに代えた以外は、製造例6と同様にして水酸基の70モル%が1-メトキシ-n-ブロピルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン150 gを得た。

【0037】実施例1

製造例2で得られた水酸基の35モル%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン1.48 gと製造例5で得られた水酸基の35モル%をエトキシエトキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン1.48 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート16.8 gに溶解したのち、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン0.148 gとベンゾフエノン0.093 gを更に加えて溶解して得られた溶液を0.2 μmメンブレンフィルターでろ過したものをポジ型レジストの塗布液として調製した。

【0038】調製された塗布液をスピナーナーを使用して6インチシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレートで90℃、90秒間乾燥して膜厚0.7 μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-2005 EX8A(ニコン社製)を用い、テストチャートマスクを介して露光したのち、120℃、90秒間加熱し、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間浸漬現像し、30秒間水洗して乾燥してレジストパターンを形成したところ、0.21 μmのラインアンドスペースパターンが形成され、そのレジストパターン断面は、若干台形状であるが、定在波の影響はなく矩形に近い良好なものであった。また、目視で確認できる大面積のレジストパターンがパターニングされ基板表面が現れる最小露光量(以下最小露光量という)を測定した結果、7 mJ/cm<sup>2</sup>であった。さらに形成された0.5 μmのラインパターンの耐熱性(熱によるフローが生じる温度)を調べた結果、130℃であった。

【0039】実施例2

実施例1の塗布液の調製において、ベンゾフエノンを除いた以外は実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成したところ、0.21 μmのラインアンドスペースパターンが形成され、そのレジストパターン断面は、若干波を打っているものの支障のない程度のもので

あり、矩形で良好なものであった。また、最小露光量を測定した結果、 $6 \text{ mJ/cm}^2$  であった。さらに形成された  $0.5 \mu\text{m}$  のラインスペースパターンの耐熱性を調べた結果、 $130^\circ\text{C}$  であった。

#### 【0040】比較例1

製造例2で得られた水酸基の35モル%が *tert*-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン2.96gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート16.8gに溶解したのち、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン0.148gとベンゾフェノン0.093gを更に加えて溶解して得られた溶液を $0.2 \mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過したものをポジ型レジストの塗布液として調製した。

【0041】調製した塗布液を使用して実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成したところ、 $0.28 \mu\text{m}$  のラインアンドスペースパターンが限界であり、そのレジストパターン断面は、裾引きのある不良なものであった。また、最小露光量を測定した結果、 $35 \text{ mJ/cm}^2$  であった。さらに形成された  $0.5 \mu\text{m}$  のラインスペースパターンの耐熱性を調べた結果、 $150^\circ\text{C}$  であった。

#### 【0042】比較例2

製造例5で得られた水酸基の35モル%をエトキシエトキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン2.96gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート16.8gに溶解したのち、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン0.148gとベンゾフェノン0.093gを更に加えて溶解して得られた溶液を $0.2 \mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過したものをポジ型レジストの塗布液として調製した。

【0043】調製した塗布液を使用して実施例1と同様の操作によりレジストパターンを形成したところ、 $0.25 \mu\text{m}$  のラインアンドスペースパターンが限界であり、そのレジストパターン断面は、逆三角形状の不良なものであった。また、最小露光量を測定した結果、 $7 \text{ mJ/cm}^2$  であった。さらに形成された  $0.5 \mu\text{m}$  のラインスペースパターンの耐熱性を調べた結果、 $120^\circ\text{C}$  であった。

#### 【0044】実施例3

製造例3で得られた水酸基の39%が *tert*-ブトキシカルボニルオキシ基で置換たポリヒドロキシスチレン1.05gと製造例7で得られた水酸基の39%がメトキシ-*n*-プロピルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン1.95gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート16.8gに溶解したのち、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン0.21gとo-ニトロ安息香酸0.009gを更に加えて、溶解して得られた溶液を $0.2 \mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過し、ポジ型レジストの塗布液として調製した。

#### 【0045】調製された塗布液をスピナーを使用して

6インチシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレートで $90^\circ\text{C}$ 、90秒間乾燥して膜厚 $0.7 \mu\text{m}$  のレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-2005EX8A(ニコン社製)を用い、テストチャートマスクを介して露光したのち、 $110^\circ\text{C}$ 、90秒間加熱し、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間パドル現像し、30秒間水洗し、乾燥してレジストパターンを形成したところ、 $0.22 \mu\text{m}$  のラインアンドスペースパターンが形成された。そのレジストパターン断面は、若干波を打っているものの支障のない程度のものであり、矩形で良好なものであった。また、最小露光量を測定した結果、 $15 \text{ mJ/cm}^2$  であった。さらに形成された  $0.5 \mu\text{m}$  のラインパターンの耐熱性を調べた結果、 $130^\circ\text{C}$  であった。

#### 【0046】実施例4

実施例3の塗布液の調製において、o-ニトロ安息香酸をSAX(三井東圧化学社製)に代え、さらにベンゾフェノン0.128gを加えた以外は、実施例3と同様の操作によりレジスト特性の評価を行ったところ、 $0.22 \mu\text{m}$  のラインアンドスペースパターンが形成され、そのレジストパターン断面は、定在波の影響はなく矩形で良好なものであった。また、最小露光量は $13 \text{ mJ/cm}^2$  であった。さらに形成された  $0.5 \mu\text{m}$  のラインスペースパターンの耐熱性を調べた結果、 $130^\circ\text{C}$  であった。

#### 【0047】実施例5

実施例3の塗布液の調製において、o-ニトロ安息香酸をサリチル酸に代え、かつその添加量を $0.003 \text{ g}$  に代え、さらにベンゾフェノン0.128gを加えた以外は、実施例3と同様にして塗布液を調製した。

【0048】次いで、実施例3と同様なレジスト特性の評価を行ったところ、 $0.22 \mu\text{m}$  のラインアンドスペースパターンが形成され、そのレジストパターン断面は、トップがやや丸みを帯びているが、定在波の影響はなく矩形に近い良好なものであった。また、最小露光量は $7 \text{ mJ/cm}^2$  であった。さらに形成された  $0.5 \mu\text{m}$  のラインスペースパターンの耐熱性を調べた結果、 $130^\circ\text{C}$  であった。

#### 【0049】比較例3

40 製造例1で得られた水酸基の8%が *tert*-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン1.05gと製造例6で得られた水酸基の8%がメトキシ-*n*-プロピルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン1.95gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート16.8gに溶解したのち、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン0.21g、o-ニトロ安息香酸0.009g、ベンゾフェノン0.128gを更に加えて、溶解して得られた溶液を $0.2 \mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過し、ポジ型レジストの塗布液を調製した。

【0050】上記塗布液について実施例3と同様のレジスト特性の評価を行ったところ、レジストパターンが得られず、評価が不能であった。

【0051】比較例4

製造例4で得られた水酸基の70%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換たポリヒドロキシスチレン1.05gと製造例8で得られた水酸基の70%が1-メトキシ-n-プロピルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン1.95gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート16.8gに溶解したのち、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン0.21g、SAX(三井東圧化学社製)0.009g、ベンゾフェノン0.128gを更に加えて、溶解して得られた溶液を0.2μmメンブレンフィルターでろ過し、ポジ型レジストの塗布液を調製した。

【0052】上記塗布液について実施例3と同様のレジスト特性の評価を行ったところ、0.3μmのラインアンドスペースパターンが限界であり、そのレジストパターン断面は、T字形を呈し不良なものであった。また、最小露光量は20mJ/cm<sup>2</sup>であった。さらに形成された0.5μmのラインスペースパターンの耐熱性を調べた結果、130℃であった。

【0053】比較例5

製造例1で得られた水酸基の8%がtert-ブトキシ

カルボニルオキシ基で置換たポリヒドロキシスチレン1.05gと製造例8で得られた水酸基の70%が1-メトキシ-n-プロピルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレン1.95gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート16.8gに溶解したのち、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン0.21g、フタル酸0.009g、ベンゾフェノン0.128gを更に加えて、溶解して得られた溶液を0.2μmメンブレンフィルターでろ過し、ポジ型レジストの塗布液を調製した。

【0054】上記塗布液について実施例3と同様のレジスト特性の評価を行ったところ、0.3μmのラインアンドスペースパターンが限界であり、そのレジストパターン断面は、逆三角形に近い形を呈し不良なものであった。また、最小露光量は10mJ/cm<sup>2</sup>であった。さらに形成された0.5μmのラインスペースパターンの耐熱性を調べた結果、130℃であった。

【0055】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、化学增幅型であって、高感度、高解像性でかつ耐熱性及び断面形状の良好なレジストパターンを形成でき、deep-UVやエキシマレーザー用レジストとして好適で、超LSIの製造工程の微細加工に特に有効に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 坂井 与日  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 佐藤 和史  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 中山 寿昌  
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内